



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 01110735.9

[45] 授权公告日 2004 年 6 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1154697C

[22] 申请日 2001.4.18 [21] 申请号 01110735.9

[71] 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100029 北京市朝阳区惠新东街甲 6 号

共同专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

[72] 发明人 张晓红 刘轶群 乔金梁 高建明

宋志海 黄 帆 魏根栓

审查员 石腾飞

[74] 专利代理机构 北京思创毕升专利事务所

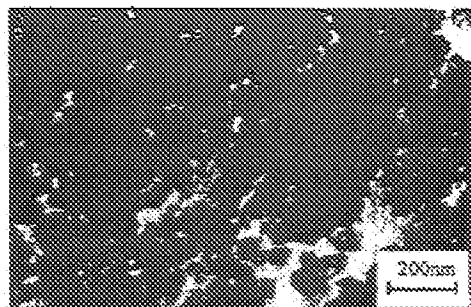
代理人 韦庆文

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种全硫化聚酰胺热塑性弹性体及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种橡胶相粒径不大于 $1\mu\text{m}$ 的全硫化聚酰胺热塑性弹性体及其制备方法。用普通橡塑共混的方法将粒径不大于 $1\mu\text{m}$ 的全硫化粉末橡胶和聚酰胺塑料共混，由此而制得橡胶相粒径小、拉伸强度及断裂伸长率高、外观好且具有良好加工成型性的全硫化聚酰胺热塑性弹性体。



1. 一种全硫化聚酰胺热塑性弹性体，其特征在于该种全硫化聚酰胺热塑性弹性体中的橡胶相平均粒径为 $0.02\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ ，其中橡胶相与聚酰胺塑料的重量比为 40：60~80：20。
2. 根据权利要求 1 所述的全硫化聚酰胺热塑性弹性体，其特征在于所述橡胶相为均相结构。
3. 根据权利要求 2 所述的全硫化聚酰胺热塑性弹性体，其特征在于所述全硫化聚酰胺热塑性弹性体的橡胶相包括以下橡胶的至少一种：丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、氯丁橡胶或丙烯酸酯橡胶。
4. 根据权利要求 3 所述的全硫化聚酰胺热塑性弹性体，其特征在于所述橡胶相与聚酰胺塑料的重量比为 50：50~75：25。
5. 根据权利要求 1~4 之任一项所述的全硫化聚酰胺热塑性弹性体，其特征在于所述橡胶相平均粒径为 $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 。
6. 根据权利要求 5 所述的全硫化聚酰胺热塑性弹性体，其特征在于所述橡胶相的凝胶含量为 60%重量或更高。
7. 根据权利要求 5 所述的全硫化聚酰胺热塑性弹性体，其特征在于所述橡胶相的凝胶含量为 80%重量或更高。
8. 一种根据权利要求 1~7 之任一项所述的全硫化聚酰胺热塑性弹性体的制备方法，其特征在于将平均粒径为 $0.02\ \mu\text{m} \sim 1\ \mu\text{m}$ 的具有交联结构的粉末橡胶与聚酰胺塑料通过橡塑共混设备熔融共混而制得全硫化聚酰胺热塑性弹性体。
9. 根据权利要求 8 所述的制备方法，其特征在于所述具有交联结构的粉末橡胶的平均粒径为 $0.05\ \mu\text{m} \sim 0.5\ \mu\text{m}$ 。
10. 根据权利要求 8~9 之任一项所述的制备方法，其特征在于所述具有交联结构的粉末橡胶为全硫化粉末橡胶。
11. 根据权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于所述全硫化粉末橡胶包括以下物质的至少一种：全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶或全硫化粉末丙烯酸酯橡胶。

一种全硫化聚酰胺热塑性弹性体及其制备方法

本发明涉及热塑性弹性体,进一步的说,本发明涉及一种全硫化聚酰胺热塑性弹性体和这种全硫化聚酰胺热塑性弹性体的制备方法。

全硫化热塑性弹性体是八十年代发展的新型材料,是由弹性体与刚性塑料在一定的条件下,通过机械共混的方法来制备的。它兼有塑料和橡胶特性:在常温下显示橡胶高弹性,高温下又能塑化成型。全硫化热塑性弹性体在相态上是完全交联了的橡胶相分散在塑料基质中。由于橡胶相已经交联,所以全硫化热塑性弹性体的强度、弹性、耐热性及抗压缩永久变形性都比未交联的热塑性弹性体要有很大的提高。同时,耐化学品以及加工稳定性有明显改善,而且橡塑共混比可在较大范围内变更,使材料在性能上有更大的调节余地。

在现有技术中全硫化热塑性弹性体是用动态硫化法来制备的。如文献:科技期刊《合成橡胶工业》,1986年5期361~364页,“动态全硫化乙丙橡胶/聚烯烃共混热塑性弹性体”;科技期刊《化工进展》,1987年5期16~19页,“聚烯烃型全硫化热塑性弹性体的发展”;朱玉俊编著,“弹性体的力学改性”,北京科学技术出版社,335~395页(1992年)所述的所谓动态硫化法是指橡胶与塑料共混时,借助硫化剂和强烈的剪切应力作用进行硫化反应的过程,其技术关键是在硫化尚未结束之前混合不能停止,并且要有足够的硫化剂用量以保证橡胶能够完全硫化。

传统的动态硫化法是在共混的过程中对橡胶相进行完全硫化,对硫化剂、共混温度、剪切速率、共混时间及相互间的配合等都有很高的要求,生产工艺比较复杂,不好控制橡胶相的平均粒径及交联度;该方法需要特殊的适用于动态硫化法的共混设备,所以该法的生产成本很高。几乎不能制备饱和橡胶型(如硅橡胶等)全硫化热塑性弹性体。动态硫化法制备的全硫化热塑性弹性体中橡胶相的粒径大小主要依靠机械共混剪切与化学交联反应之间的平衡来决定,所以橡胶相粒径难以做到很小。如 Coran, A.Y., et al., Rubb.Chem.Technol., 53 (1), 141 (1980) 所述,动态硫化法制备的全硫化热塑性弹性体的橡胶相平均粒径为 $1\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ 。

全硫化聚酰胺热塑性弹性体具有使用温度高、耐热老化性及耐化学品性好

等优点，常用于汽车、电线电缆、机械等领域的制品。尤其是在汽车工业和电缆电料的耐高温绝缘护套等方面有很大潜在的应用前景。这类全硫化热塑性弹性体通常是通过动态硫化法制备的。如上所述，动态硫化法具有其自身的一些不足，比如需要特殊共混设备、设备投资高、橡胶相的粒径与凝胶含量等不易控制等。目前，所含橡胶相的粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的聚酰胺热塑性弹性体未见报道。

本发明人通过大量的试验研究发现，采用小粒径的粉末橡胶与聚酰胺塑料共混，使用通用的橡塑共混设备即可制备橡胶相平均粒径不大于 $1\mu\text{m}$ 、机械性能良好的全硫化聚酰胺热塑性弹性体。

本发明的目的是为了提供一种橡胶相平均粒径不大于 $1\mu\text{m}$ 的全硫化聚酰胺热塑性弹性体。

本发明的另一个目的是提供所述全硫化聚酰胺热塑性弹性体的较为简便的方法。该方法不同于动态硫化法，其使用通用的橡塑共混设备而不需要特殊的共混设备，工艺简单，工艺条件易于控制，对于橡胶相的粒径和交联度可控性好。

本发明的全硫化聚酰胺热塑性弹性体是这样实现的：

本发明的全硫化聚酰胺热塑性弹性体的分散相即橡胶相平均粒径为 $0.02\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ ，优选为 $0.05\mu\text{m}$ ~ $0.5\mu\text{m}$ ，更优为 $0.05\mu\text{m}$ ~ $0.3\mu\text{m}$ 。其中橡胶相优选为均相结构。橡胶相与聚酰胺塑料主体的重量比为 40 : 60~80 : 20，优选为 50 : 50~75 : 25。该全硫化聚酰胺热塑性弹性体橡胶相的凝胶含量为 60%重量或更高，优选 80%重量或更高。

在该种全硫化聚酰胺热塑性弹性体中，作为主体塑料的聚酰胺可以选自尼龙 6、尼龙 66、尼龙 46 或尼龙 1010 等；作为分散相的橡胶相优先选用与聚酰胺类塑料相容性好的橡胶，其包括以下橡胶的至少一种：丁苯橡胶、羧基丁苯橡胶、丁腈橡胶、羧基丁腈橡胶、氯丁橡胶、或丙烯酸酯橡胶等。

本发明全硫化聚酰胺热塑性弹性体的制备方法是：

利用橡塑加工中通常的共混法，将平均粒径为 $0.02\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ 的具有交联结构的粉末橡胶与聚酰胺通过橡塑共混设备熔融共混造粒而制得全硫化聚酰胺热塑性弹性体。该种粉末橡胶与聚酰胺塑料的重量比为 40 : 60~80 : 20，优选为 50 : 50~75 : 25。在共混过程中可以将粉末橡胶和聚酰胺一次性共混挤出，也可以将一部分粉末橡胶与聚酰胺共混制成母粒，然后再与剩下的粉末橡胶进行二

次共混挤出。

在制备本发明的全硫化聚酰胺热塑性弹性体时,聚酰胺可以选自尼龙 6、尼龙 66、尼龙 46 或尼龙 1010 等。

本发明的制备方法中具有交联结构的粉末橡胶,其平均粒径优选为 $0.05\mu\text{m}$ ~ $0.5\mu\text{m}$,更优为 $0.05\mu\text{m}$ ~ $0.3\mu\text{m}$ 。该种粉末橡胶的橡胶粒子优选为均相结构。其凝胶含量在 60%重量或更高,优选 80%重量或更高。由此制备的全硫化聚酰胺热塑性弹性体中橡胶相的凝胶含量即为该种具有交联结构的粉末橡胶本身的凝胶含量。

以上所述的具有交联结构的粉末橡胶是采用按照本申请人于 1999 年 12 月 3 日提交的中国专利申请 99125530.5 所制备的全硫化粉末橡胶。在制备过程中优先选用与聚酰胺类塑料相容性好的全硫化粉末橡胶,其包括以下全硫化粉末橡胶的至少一种:全硫化粉末丁苯橡胶、全硫化粉末羧基丁苯橡胶、全硫化粉末丁腈橡胶、全硫化粉末羧基丁腈橡胶、全硫化粉末氯丁橡胶或全硫化粉末丙烯酸酯橡胶等。该种全硫化粉末橡胶是指凝胶含量达 60%重量或更高,更优为 75%重量或更高,干燥后无需加隔离剂即可自由流动的橡胶微粉。该粉末橡胶的粒径为 $0.02\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$,优选为 $0.03\mu\text{m}$ ~ $1.5\mu\text{m}$,更优为 $0.05\mu\text{m}$ ~ $0.5\mu\text{m}$ 。该全硫化粉末橡胶中的每一个微粒都是均相的,即单个微粒在组成上都是均质的,在现有显微技术的观察下微粒内没有发现分层、分相等不均相的现象。该粉末橡胶是通过将相应的橡胶胶乳辐照交联而将橡胶粒子粒径固定的。

以上所述的粉末橡胶还可以采用按照本申请人于 2000 年 11 月 3 日提交的中国专利申请 00130386.4 所制备的交联型粉末橡胶。在制备过程中优先选用与聚酰胺类塑料相容性好的交联型粉末橡胶,其包括以下交联型粉末橡胶的至少一种:交联型粉末丁苯橡胶、交联型粉末羧基丁苯橡胶、交联型粉末丁腈橡胶、交联型粉末羧基丁腈橡胶、交联型粉末氯丁橡胶或交联型粉末丙烯酸酯橡胶等。该种交联型粉末橡胶是一种以交联型合成橡胶乳液为原料,经干燥得到的粉末橡胶。这种交联型粉末橡胶不需加入隔离剂即可自由流动。其粒径为 $0.05\mu\text{m}$ ~ $0.3\mu\text{m}$ 。其凝胶含量与作为原料的交联型合成橡胶乳液的凝胶含量保持一致,为 80%重量或更高,优选为 85%重量或更高。该交联型粉末橡胶中的每一个微粒都是均相的,即单个微粒在组成上都是均质的,在现有显微技术的观察下微粒内没有发现分层、分相等不均相的现象。

当上述的全硫化粉末橡胶或交联型粉末橡胶与聚酰胺塑料混合时,这些粒子极易均匀稳定地分散在聚酰胺塑料中,不易凝聚,能保持很小的粒径。

在制备过程中,物料的共混温度即为聚酰胺的通用加工温度,在既保证聚酰胺完全熔融又不会使其分解的范围内选择。此外,根据加工需要,可在共混物料中适量加入塑料加工的常规助剂和增容剂。

本制备方法中所使用的橡塑共混设备可以是开炼机,密炼机,单螺杆挤出机或双螺杆挤出机等。

本发明的全硫化聚酰胺热塑性弹性体的橡胶相粒径比传统动态硫化方法所制得的全硫化聚酰胺热塑性弹性体的橡胶相粒径要小得多,具有良好的机械性能。本制备方法使用普通的橡塑共混设备、利用通常的共混挤出法制备、在常规的共混工艺条件下使用新型粉末橡胶来制备全硫化聚酰胺热塑性弹性体。所以其工艺简单、设备成本低、工艺条件易于控制、所得的制品中橡胶相的粒径及凝胶含量可控性好,适用于工业化大批量生产的要求。

下面结合实施例进一步描述本发明。本发明的范围不受这些实施例的限制,本发明的范围在附属的权利要求书中提出。

图1为实施例3所得样品的放大三万倍的透射电镜照片。

实施例1

将平均粒径约为 $0.15\mu\text{m}$ 全硫化羧基丁苯粉末橡胶(在燕山石化生产的牌号为XSBRL-54B1羧基丁苯乳液中,按羧基丁苯乳液干胶质量的3%混入交联助剂丙烯酸异辛酯后,进行辐照硫化,辐照剂量为 2.5Mrad ,经喷雾干燥得到,凝胶含量为92.6%重量)和尼龙6(日本宇部兴产1013B)以80/20的比例混合,用德国WP公司的ZSK-25型双螺杆挤出机挤出造粒,挤出机各段温度分别为: 210°C 、 225°C 、 225°C 、 225°C 、 230°C 和 225°C (机头温度)。将粒料分别用压片法和注塑法制成标准样条,进行各项性能测试,测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙6热塑性弹性体结果列于表1中。

实施例2

除全硫化羧基丁苯粉末橡胶与尼龙6按75/25的比例混合外,其余均与实施例1相同,测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙6热塑性弹性体结果列于表1中。

实施例3

除全硫化羧基丁苯粉末橡胶与尼龙6按70/30的比例混合外,其余均与实施例1相同,测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙6热塑性弹性体结果列于表1中。并将该样品作透射电镜,电镜照片见图1。从图1可见分布在尼龙6连续相中的

羧基丁苯橡胶分散相粒径约为 $0.15\mu\text{m}$ 。

实施例 4

除全硫化羧基丁苯粉末橡胶与尼龙 6 按 60/40 的比例混合外,其余均与实施例 1 相同,测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

实施例 5

除全硫化羧基丁苯粉末橡胶与尼龙 6 按 50/50 的比例混合外,其余均与实施例 1 相同,测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

实施例 6

采用与实施例 1 中相同的全硫化羧基丁苯粉末橡胶与尼龙 6,按 70/30 的比例混合,在 Brabender 单螺杆挤出机上挤出造粒,挤出温度为 160°C 、 190°C 、 230°C 、 225°C 。将粒料用注塑法制成标准样条,进行各项性能测试,测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

实施例 7

将平均粒径约为 $0.15\mu\text{m}$ 全硫化羧基丁苯粉末橡胶(除辐照剂量为 10Mrad 外,其它与实施例 1 中所述相同,凝胶含量 94.5%重量)和尼龙 6(日本宇部兴产 1013B)以 40/30 的比例混合,在 Brabender 单螺杆挤出机上挤出造粒,挤出温度为 160°C 、 190°C 、 230°C 、 225°C 。然后在将所得粒料与前述羧基丁苯粉末橡胶以 70/30 的比例混合,最终橡塑比例为 70:30。用德国 WP 公司的 ZSK-25 型双螺杆挤出机挤出造粒,挤出机各段温度分别为: 210°C 、 225°C 、 225°C 、 225°C 、 230°C 和 225°C (机头温度)。再将最后所得粒料用注塑法制成标准样条,进行各项性能测试,测得的全硫化羧基丁苯橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

实施例 8

将平均粒径约为 $0.05\mu\text{m}$ 全硫化羧基丁腈粉末橡胶(在兰化胶乳研制中心生产的牌号为 XNBRL 的羧基丁腈乳液中,按羧基丁腈乳液干胶质量的 3%加入交联助剂三羟甲基丙烷三丙烯酸酯后,进行辐照硫化,辐照剂量为 10Mrad,经喷雾干燥后得到,凝胶含量 97.1%重量)和尼龙 6(日本宇部兴产 1013B)以 70/30 的比例混合,用德国 WP 公司的 ZSK-25 型双螺杆挤出机挤出造粒,挤出机各段温度分别为: 210°C 、 225°C 、 225°C 、 225°C 、 230°C 和 225°C (机头温度)。将粒料用注塑法制成标准样条,进行各项性能测试,测得的全硫化羧基丁腈橡胶/尼龙 6 热塑性弹性体结果列于表 1 中。

表 1

		拉伸断裂 强度	拉伸断裂 伸长率	拉伸永久 变形	100%定伸 强度	邵氏硬度 D
单 位		MPa	%	%	MPa	----
实施例 1	压片	15.6	166	52	10.9	----
	注塑	15.6	218	98	9.7	36
实施例 2	压片	17.0	175	61	11.8	----
	注塑	16.4	216	101	10.5	40
实施例 3	压片	18.7	186	73	12.8	----
	注塑	18.2	215	104	12.5	44
实施例 4	压片	24.7	167	94	18.4	----
	注塑	24.5	228	142	17.8	52
实施例 5	压片	29.4	188	96	23.2	----
	注塑	27.6	200	129	22.5	56
实施例 6		19.2	134	38	----	39
实施例 7		19.8	167	70	----	46
实施例 8		19.1	126	28	----	40
测试标准		ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D412	ASTM D2240-95

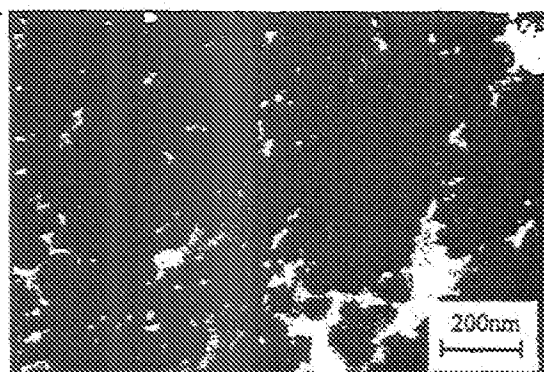


图1